

**Abstract of JP6134030**

**PURPOSE:**To produce alpha-type tricalcium phosphate of stable quality in a case used as cement by setting the contents of magnesium and aluminum contained in alpha-type tricalcium phosphate to specific values. **CONSTITUTION:**In the production of a-type tricalcium phosphate using theta-type calcium pyrophosphate and calcium carbonate as raw materials, the contents of magnesium and aluminum contained in alpha-type tricalcium phosphate are respectively set to 0.1 wt.% or less. This alpha-type tricalcium phosphate generates no beta-type tricalcium phosphate and can be baked at low temp. and, in a case used as cement, alpha-type tricalcium phosphate becomes stable high quality one.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-134030

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 L 27/00	J	7167-4C		
A 6 1 K 6/033		7019-4C		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-288743

(22)出願日 平成4年(1992)10月27日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 西辻 俊彦

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三

井東圧化学株式会社内

(72)発明者 田中 隆夫

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三

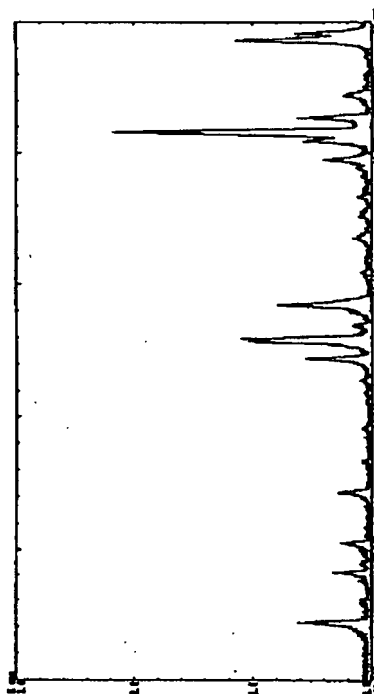
井東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】  $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムの製造方法

(57)【要約】

【構成】  $\gamma$ 型ピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムを原料とする $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムを製造するに際し、該 $\alpha$ 型第三リン酸カルシウム中に含まれるマグネシウム及びアルミニウムの含有量が各々0.1重量%以下である $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムの製造方法。

【効果】  $\alpha$ 型第三リン酸カルシウム中に含まれるマグネシウム及びアルミニウムの含有量が各々0.1重量%以下に特定することにより、高純度で、かつ高品質の安定したものが得られる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\gamma$ 型ピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムを原料とする $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムを製造するに際し、該 $\alpha$ 型第三リン酸カルシウム中に含まれるマグネシウム及びアルミニウムの含有量が各々0.1重量%以下であることを特徴とする $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムの製造方法に関する。更に詳しくは、 $\gamma$ 型ピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムを原料とする水和硬化型セメント原料用 $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムは水と反応して自己硬化してヒドロキシアパタイトを生じる。該ヒドロキシアパタイトは生体内の歯、骨の主成分に近似しており、歯、骨補填剤等の医療用セメントとして近年注目されている。

【0003】 $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムの製造方法としては、湿式法と乾式法が知られている。湿式法はカルシウムイオンとリン酸イオンを水溶液中で反応させ、非晶質リン酸カルシウムを沈澱させ乾燥後高温で熱処理して製造する。一方、乾式法はリン酸第二カルシウムを約550℃で約2時間加熱して得られた $\gamma$ 型ピロリン酸カルシウムを炭酸カルシウムと混合して約1200℃で焼成して製造する。

【0004】湿式法による $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムは自己硬化して生じるヒドロキシアパタイトの強度が低いことから、自己硬化用の $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムの製造には乾式法が主に採用されている。

【0005】しかしながら乾式法には、 $\gamma$ 型ピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムを均一に混合しないと焼成後、 $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムの他に酸化カルシウム等の不純物が生成する。また、酸化マグネシウムを含むと $\beta$ 型第三リン酸カルシウムを生成するので、 $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムの純相が得難くなる問題がある。したがって、 $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムの純相を得るにはマグネシウムの混入を防ぎながら $\gamma$ 型ピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムの混合を充分に行い、焼成を行う必要がある。

【0006】従来、これらの混合には金属成分の汚染による着色やマグネシウムの混入を防ぐためムライト（シリカアルミナ）やアルミナ製のボールミルや乳鉢を用いて行われていた。しかしながら、マグネシウムの混入を防いだけでは $\beta$ 型第三リン酸カルシウムの副生が防げない場合があり、生成する $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムの純度が一定しない。また、この $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムに $\beta$ 型第三リン酸カルシウムが含まれるという問題

2

以外にも、X線回折では $\alpha$ 型第三リン酸カルシウム単一相ではあってもセメントとした場合に品質（強度、硬化時間）が一定しないという問題がある。

【0007】また、 $\beta$ 型第三リン酸カルシウムの混入を防ぐため通常の焼成温度である1200℃より高温で焼成した場合には混入は防げるが、焼成温度が上がるため、電力費がかかりコストが上がるということ以外に、生成する $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムの焼結が進み焼成物が堅い塊となるため容易に微粉末化せず、粉碎コストもかかる。したがって、粉末の粒径および粒径分布が一定しないという問題が生じるのみならずやはりセメントとした場合に品質が一定しないという問題は解決できない。このためセメントとした場合に品質の安定した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムを製造する方法の開発が強く望まれている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等はかかる状況に鑑み、乾式法である $\gamma$ 型ピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムを原料とする $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムを製造するに際し、 $\beta$ 型第三リン酸カルシウムを含まず、セメントとした場合に品質の安定した高純度な $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムを製造する方法について鋭意検討を重ねた結果、マグネシウムのみならず原料中又は混合時に使用する容器等に由来するアルミニウム含有量も特定の範囲以下に限定して焼成すれば $\beta$ 型第三リン酸カルシウムの含有量も少なく、セメントとした場合に品質が安定した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウム得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0009】即ち、本発明は $\gamma$ 型ピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムを原料とする $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムを製造するに際し、該 $\alpha$ 型第三リン酸カルシウム中に含まれるマグネシウム及びアルミニウムの含有量が各々0.1重量%以下であることを特徴とする $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムの製造方法に関する。

【0010】以下、更に本発明を詳細に説明する。本発明で用いる $\gamma$ 型ピロリン酸カルシウム及び炭酸カルシウムは不純物として含まれるマグネシウム及びアルミニウム含有量が各々0.1重量%以下（以下、重量%は特記しない限り%で表わす）であれば特に制限はしない。

【0011】 $\gamma$ 型ピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムを均一に混合（粉碎）する際にはマグネシウム、アルミニウムの混入を防ぐため、マグネシウム、アルミニウムを含まないセラミック製（ジルコニア、窒化ケイ素、炭化ケイ素）のボールミルや乳鉢を用いることが好ましい。しかしながら金属製、ムライト（シリカアルミナ）製の物でも混合方法、混合時間を適当に選びアルミニウム含有量が0.1%未満であれば使用は可能である。アルミナ製の混合装置は本質的にアルミニウムが混入しやすいので好ましくない。

【0012】このように均一に混合（粉碎）する際に

は、混合方法、混合時間等により混入するマグネシウム及びアルミニウムは $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムに不純物として含まれるマグネシウム及びアルミニウムの各々0.1%未満が好ましい。また、焼成時にも、アルミニウムやマグネシウムが混入しやすいアルミナ、マグネシア容器を用いて焼成すると、 $\beta$ 型第三リン酸カルシウムが副生し、セメントとした場合に品質が不安定となることも本発明者等は確認している。

【0013】尚、 $\beta$ 型第三リン酸カルシウムの測定は粉末X線回折計により行い、 $\beta$ 型第三リン酸カルシウムは特性回折線の主ピークである $31.0^\circ$ より測定した。本発明の方法により製造された $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムは、 $\beta$ 型第三リン酸カルシウムを含まず、セメントとした場合に品質が極めて安定な高品質の $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムを容易に得ることができる。

#### 【0014】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

#### 実施例1

不純物としてアルミニウム及びマグネシウムを各々310ppm、230ppmを含む $\gamma$ 型ピロリン酸カルシウム50.8g及び不純物としてアルミニウム及びマグネシウムを各々290ppm、380ppmを含む炭酸カルシウム20gを炭化ケイ素製乳鉢に仕込み、炭化ケイ素製乳棒を用いて2時間混合し、焼成温度は1200℃、3時間で行った。製造した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウム0.975gとフッ化カルシウム0.025gからなる粉剤と1モルのクエン酸溶液（但し、アンモニア水にてpH3.0に調製）0.425mlからなる液剤を練和した練和物の凝結時間、硬化時間を測定したところ、各々7分、8分であった。また硬化後、37℃の蒸留水に24時間浸漬後の硬化体の硬度は、ヌープ硬度（kg/mm<sup>2</sup>）16であった。

【0015】尚、凝結時間は、JIS-T-6604に準じ、硬化時間はピッカー針の跡がなくなるまでに要する時間とした。製造した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムは、アルミニウム及びマグネシウムを各々300ppm、270ppm含んでいた。また、製造した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムを粉末X線回折計により測定した結果、 $\beta$ 型第三リン酸カルシウムは図1に示すように検出されなかった。

#### 【0016】実施例2

混合時間を6時間に変更した以外は、実施例1と同一条件で行った。実施例1と同一条件で行った凝結時間、硬化時間及びヌープ硬度（kg/mm<sup>2</sup>）は、各々6分、7分、15であった。製造した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムは、アルミニウム及びマグネシウムを各々310ppm、280ppm含んでいた。また、製造した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムを粉末X線回折計により測定した結果、 $\beta$ 型第三リン酸カルシウムは検出されなかった。

#### 【0017】実施例3

混合時の炭化ケイ素製容器をムライト製乳鉢及びムライト製乳棒に変更した以外は、実施例1と同一条件で行った。実施例1と同一条件で行った凝結時間、硬化時間及びヌープ硬度（kg/mm<sup>2</sup>）は、各々8分、10分、13であった。尚、製造した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムは、アルミニウム及びマグネシウムを各々720ppm、270ppm含んでいた。また、製造した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムを粉末X線回折計により測定した結果、 $\beta$ 型第三リン酸カルシウムは検出されなかった。

#### 【0018】比較例1

不純物としてアルミニウム及びマグネシウムを各々1200ppm、1100ppm含む $\gamma$ 型ピロリン酸カルシウム50.8g及び不純物としてアルミニウム及びマグネシウムを各々1400ppm、1300ppmを含む炭酸カルシウム20gを炭化ケイ素製乳鉢に仕込み、炭化ケイ素製乳棒を用いて2時間混合し、焼成温度は1400℃、3時間行った。実施例1と同一条件で行った凝結時間、硬化時間は各々28分、47分と長くなり、またヌープ硬度（kg/mm<sup>2</sup>）も7と低下した。尚、製造した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムは、アルミニウム及びマグネシウムを各々1300ppm、1200ppm含んでいた。また、製造した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムを粉末X線回折計により測定した結果、 $\beta$ 型第三リン酸カルシウムは検出されなかった。

#### 【0019】比較例2

不純物としてアルミニウム及びマグネシウムを各々2700ppm、820ppm含む $\gamma$ 型ピロリン酸カルシウム50.8gと不純物としてアルミニウム及びマグネシウムを各々2400ppm、630ppmを含む炭酸カルシウム20gを炭化ケイ素製乳鉢に仕込み、炭化ケイ素製乳棒を用いて2時間混合し、焼成温度は1200℃、3時間で行った。実施例1と同一条件で行った凝結時間、硬化時間は各々31分、50分と長くなり、またヌープ硬度（kg/mm<sup>2</sup>）も6以下と低下した。尚、製造した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムは、アルミニウム及びマグネシウムを各々2600ppm、770ppm含んでいた。また、製造した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムを粉末X線回折計により測定した結果、図2に示すように $\beta$ 型第三リン酸カルシウムが検出された。

#### 【0020】比較例3

不純物としてアルミニウム及びマグネシウムを各々760ppm、2800ppm含む $\gamma$ 型ピロリン酸カルシウム50.8gと不純物としてアルミニウム及びマグネシウムを各々950ppm、2400ppmを含む炭酸カルシウム20gを炭化ケイ素製乳鉢に仕込み、炭化ケイ素製乳棒を用いて2時間混合し、焼成温度は1200℃、3時間で行った。実施例1と同一条件で行った凝結時間、硬化時間は各々33分、52分と長くなり、またヌープ硬度（kg/mm<sup>2</sup>）も6以下と低下した。尚、

5

製造した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムは、アルミニウム及びマグネシウムを各々820ppm、2700ppm含んでいた。また、製造した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムを粉末X線回折計により測定した結果、 $\beta$ 型第三リン酸カルシウムが検出された。

#### 【0021】比較例4

混合時間を6時間に変更した以外は、実施例3と同一条件で製造した。実施例1と同一条件で行った凝結時間、硬化時間は各々20分、35分と長くなり、またヌーブ硬度(kg/mm<sup>2</sup>)も8と低下した。尚、製造した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムは、アルミニウム及びマグネシウムを各々1600ppm、280ppm含んでいた。また、製造した $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムを粉末X線回折計により測定した結果、 $\beta$ 型第三リン酸カルシウムが検出された。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明によれば、従来技術では達成されなかった低温での高純度の $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムの

6

製造が可能となり、かつ品質の安定したものが得られるようになった。即ち、本発明の範囲外である比較例は、高純度の $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムの製造が困難であると共にセメントとした場合に品質(強度、硬化時間)が一定しなかった。これに対し、本発明の範囲内である実施例は $\beta$ 型第三リン酸カルシウムの発生もなく低温での焼成が可能となり、またセメントとした場合に品質の極めて安定な高品質の $\alpha$ 型第三リン酸カルシウムを得ることができた。

#### 【0023】

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1における粉末X線回折計による測定結果

【図2】 比較例2における粉末X線回折計による測定結果

【符号の説明】

1  $\beta$ 型第三リン酸カルシウム

【図1】



(5)

特開平6-134030

【図2】

